

УДК 541(24+64):537.6:543.422.25

ОРИЕНТАЦИЯ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ФРАКЦИЙ ПОЛИ- γ -БЕНЗИЛ-L-ГЛЮТАМАТА РАЗЛИЧНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ ПО ДАННЫМ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ДЕЙТРОНОВ

© 1995 г. А. И. Кольцов*, В. М. Карапалова*, Х. Рот**, А. С. Хачатуров***, Б. М. Шабель**

* Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

** Лейпцигский университет, физический факультет
D-7010 Лейпциг, Германия

*** Институт синтетического каучука им. Лебедева
198035 Санкт-Петербург, Гапсальская ул., 1

Поступила в редакцию 01.11.94 г.

Квадрупольное расщепление сигналов ЯМР дейтронов растворителя характеризует молекулярную упорядоченность в жидкокристаллических растворах фракционированного поли- γ -бензил-L-глютамата. Установлено, что упорядоченность резко изменяется при увеличении ММ от 5×10^4 до 1×10^5 и более плавно – при дальнейшем росте длины цепей. Повышение температуры вызывает обратимое снижение ориентации молекул растворителя. Полученные результаты подтверждают ранние данные ЯМР протонов для нефракционированных образцов поли- γ -бензил-L-глютамата и находятся в качественном согласии с расчетами влияния ММ на фактор упорядоченности для персистентных цепей.

ВВЕДЕНИЕ

Влияние ММ полимера на молекулярную упорядоченность в его ЖК-растворах теоретически исследовали [1 - 4] более обстоятельно, чем экспериментально [5, 6]. В работе [5] методом ИК-спектроскопии изучали растворы поли- γ -бензил-L-глютамата (ПБГ) в тонких слоях, и была установлена независимость фактора ориентации макромолекул от их ММ. Однако данные ЯМР протонов для таких же растворов, измеренные в цилиндрических ампулах с внутренним диаметром 4.5 мм, показали существенное снижение ориентации молекул растворителя, а значит и макромолекул, с ростом ММ, что качественно согласуется с теоретическими данными [4] для червеобразных макромолекул.

Настоящее исследование является продолжением работы [6]. В отличие от работы [6] здесь объектами исследования являются растворы фракций ПБГ различной ММ с относительно узким ММР, а молекулярная упорядоченность характеризуется квадрупольным расщеплением сигнала ЯМР дейтロンов [7], более чувствительным к молекулярной упорядоченности, чем дипольное расщепление ЯМР протонов. Кроме того, для ускорения ориентации ЖК-раствора в магнитном поле часть экспериментов проводили при повышенной температуре.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПБГ синтезировали полимеризацией N-карбоксиангидрида γ -бензил-L-глютамата (полученного по методу Фуллера [8]) при инициировании триэтиламином [9]. ММ фракций ПБГ (табл. 1)

Расщепление сигналов ЯМР дейтронов Δv_D и протонов Δv_H растворителя (смесь CD_2Cl_2 и CH_2Cl_2) в ЖК-растворах фракций ПБГ различной молекулярной массы в магнитном поле 11.75 Тл

Образец, №	$M \times 10^{-3}$	Δv_D , Гц	Δv_H , Гц
1	<20	0	0
2	50	520	130
2*	50		75
3	100	287	–
3*	100	–	55
4	200	313	74
4*	200	–	50
5	270	286	48
5*	330	–	–
6	460	240	–48
6*	450	–	36
7	700	237	–

* Данные для нефракционированных образцов ПБГ в магнитном поле 2.35 Тл из работы [6] приведены для сравнения.

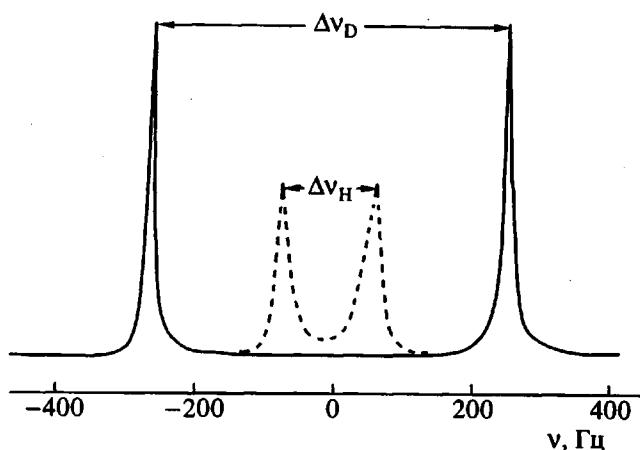


Рис. 1. Сигналы ЯМР дейтронов (сплошная кривая) и протонов (штриховая) молекул растворителя ($\text{CD}_2\text{Cl}_2 + \text{CH}_2\text{Cl}_2$) ЖК-растворов ПБГ.

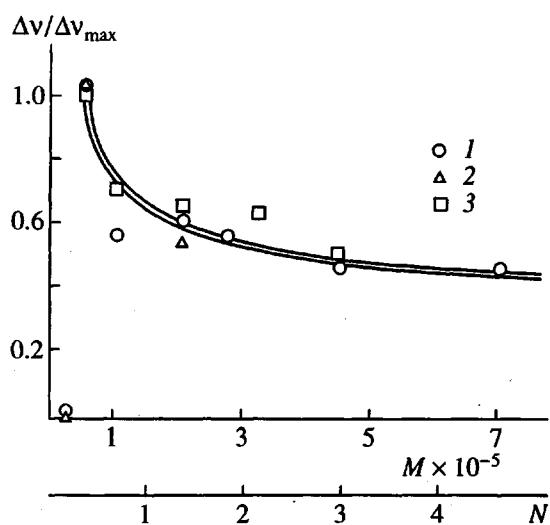


Рис. 2. Зависимость относительного расщепления сигналов ЯМР дейтронов (1) и протонов (2, 3) растворителя для растворов фракционированного (1, 2) и нефракционированного ПБГ (3). ММ выражена в Далтонах (верхняя шкала) и числе сегментов Куна N (нижняя шкала).

определяли вискозиметрическим методом в ДМФА при 25°C и рассчитывали по уравнению $[\eta] = 6.7 \times 10^{-8} M^{0.42}$ [9]. Фракционирование осуществляли дробным осаждением из хлороформа в метанол. По данным ВЭЖХ (элюент трифтормукусная кислота) ММ фракций сужается более чем в 2 раза по сравнению с исходными полимерами [10]. Для средних и высших фракций $M_w/M_n \leq 1.3$.

Растворы фракций ПБГ с концентрацией 18% (по массе) в смеси CD_2Cl_2 и CH_2Cl_2 помещали в запаянные ампулы (внутренний диаметр 4.5 мм), применяемые в спектроскопии ЯМР. Образцы помещали в магнитное поле напряженностью 11.75 Тл спектрометра "Bruker AM 500". Спектры

ЯМР дейтронов (частота 76.8 Мгц) и протонов для части образцов (частота 500 Мгц) растворителя получали в результате преобразования Фурье спада свободной индукции после одного 90°-ного импульса. Изменение спектров, обусловленное ориентацией вязких растворов, прекращалось не более чем за 1 ч пребывания в магнитном поле. При этом достигалось стационарное расщепление сигналов ЯМР (рис. 1), не изменявшиеся в течение следующего часа и в течение 15 ч для образца 6. Образцы выдерживали в магнитном поле при комнатной температуре, при которой были записаны спектры всех образцов. Для образцов 4, 6 и 8 спектры ЯМР дейтронов получали и при повышенной температуре (50°C). Стационарное (меньшее, чем при комнатной температуре) расщепление сигнала устанавливалось немедленно после нагревания образца. После охлаждения быстро восстанавливалось стационарное для комнатной температуры расщепление (таблица). В таблицу включены данные для нефракционированного ПБГ из работы [6], полученные на спектрометре СХР-100 с напряженностью магнитного поля 2.35 Тл. Величины расщепления, измеренные на спектрометрах "СХР-100" и "Bruker WH-90" с параллельным и перпендикулярным магнитному полю расположением осей цилиндрических ампул, близки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные таблицы показывают, что максимальное расщепление сигнала ЯМР и пропорциональной расщеплению фактор ориентации молекул растворителя (и макромолекул ПБГ [6, 11, 12]) наблюдается в растворе низкомолекулярной фракции 2 ($M = 5 \times 10^4$). Фракция с меньшей ММ ($\sim 2 \times 10^4$) не образует ЖК-состояния. Раствору следующей фракции 3 с вдвое более длинными макромолекулами свойствен вдвое меньший фактор молекулярной ориентации. Дальнейший рост ММ приводит к менее значительному снижению фактора ориентации. Качественно данные ЯМР протонов и дейтронов для фракций ПБГ и нефракционированного ПБГ согласуются. Сопоставляемые эксперименты различаются шириной ММ использованных образцов и величиной ориентирующего поля (2.35 и 11.75 Тл). Последнее обстоятельство ответственно, видимо, за большие расщепления сигналов ЯМР протонов в более сильном магнитном поле (таблица). Согласие всех полученных результатов наглядно представлено на рис. 2 в виде зависимости относительного расщепления сигнала ЯМР дихлорметана от молекулярной массы ПБГ и от длины макромолекул, выраженной числом сегментов Куна [13].

Поскольку с ростом ММ полимера возрастает вязкость его растворов, не исключено, что меньшая упорядоченность растворов высокомо-

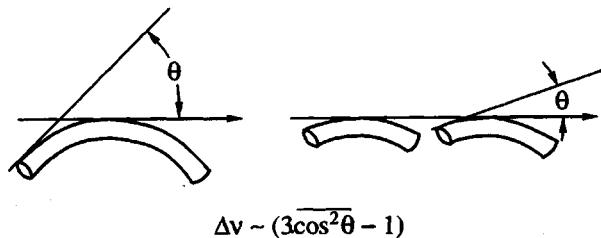


Рис. 3. Ориентация изогнутых стержней разной длины.

лекулярного ПБГ обусловлена незавершенностью процесса ориентации. В таком случае можно рассчитывать, что нагревание в магнитном поле снизит вязкость раствора его доориентацию. Однако для исследуемых растворов этого не произошло: пребывание растворов в магнитном поле при 50°C в течение 1 ч не привело к существенному изменению расщепления сигнала ЯМР после снижения температуры до комнатной. Обратимое снижение величины расщепления сигнала при повышении температуры (таблица) можно объяснить частичной диссоциацией комплекса полимера с растворителем и снижением доли ориентированных молекул дихлорметана, связанных с макромолекулами. Можно принять, что в этих экспериментах достигнута предельная равновесная степень ориентации ЖК-растворов в магнитном поле для всех исследованных образцов.

Возможным объяснением снижения молекулярной ориентации с ростом длины цепей ПБГ является, как уже отмечалось в работе [6], изогнутость длинных макромолекул, а также более высокая степень ориентации коротких молекул параллельно полю (рис. 3). Наши эксперимен-

тальные результаты находятся в качественном согласии с предсказаниями теории для персистентных цепей [4], хотя самоассоциация макромолекул ПБГ в дихлорметане и других инертных средах [14] затрудняет интерпретацию экспериментальных данных путем их сопоставления с модельными расчетами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Flory P. // Proc. Roy. Soc. A. 1956. V. 234. P. 73.
- Flory P., Ronca G. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1979. V. 54. P. 289.
- Khokhlov A., Semionov A. // J. Phys. A. 1981. V. 108. P. 546; 1982. V. 112. P. 605.
- Ronca G., Yoon D. // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. P. 373.
- Волчек Б.З., Пуркина А.В., Медведева Д.А. Синтез, структура и свойства полимеров / Под ред. Котона М.М. М.: Наука, 1989.
- Кольцов А.И., Ром X., Шабельс Б.М. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 32. № 7. С. 507.
- Yoon D., Bruckner S., Volkson W., Scott J.S., Griffin A.G. // Faraday Disc. Chem. Soc. 1985. V. 79. P. 41.
- Fuller W.D., Verlande M.S., Goodman M. // Biopolymers. 1976. V. 15. P. 1869.
- Ulyanova N.N., Baranovskaya I.A., Shabsels B.M., Vlasov G.P., Eskin V.E. // Macromolecules. 1991. V. 24. P. 3319.
- Кевер Е.Е. Частное сообщение.
- Sobajima S. // J. Phys. Soc. Jpn. 1967. V. 23. P. 1070.
- Gill D., Klein M.P., Kotowsz G. // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 96. P. 6870.
- Цветков В.Н. Жесткоцепные полимеры. М.: Наука, 1986. С. 268.
- Marshal E., Marshal J. // J. Chem. Phys. 1967. V. 40. P. 160.

Orientation of Liquid-Crystalline Solutions of Poly(γ -benzyl-L-glutamate) Fractions of Different Molecular Masses in a Magnetic Field: ${}^2\text{H}$ NMR Study

A. I. Kol'tsov*, V. M. Kapralova*, H. Rot**, A. S. Khachaturov***, and B. M. Shabsel's

* Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

** Department of Physics, Leipzig University
D-7010 Leipzig, Germany

*** Lebedev Institute of Synthetic Rubber
Gapsal'skaya ul. 1, St. Petersburg, 198035 Russia

Abstract – Molecular order in liquid-crystalline solutions of fractionated poly(γ -benzyl-L-glutamate) is characterized by quadrupole splitting of ${}^2\text{H}$ NMR signal of solvent. The ordering varies sharply as the molecular mass increases from 5×10^4 to 1×10^5 , and the variation pattern is less steep at higher molecular masses. Heating causes reversible disorientation of the molecules of solvent. These data agree with results of ${}^1\text{H}$ NMR studies of unfractionated poly(γ -benzyl-L-glutamate) and qualitatively correlate with the calculated influence of molecular mass on the ordering of wormlike polymer chains.